

⑩日本国特許庁
公開特許公報

⑪特許出願公開

昭54—23557

⑫Int. Cl.²
G 02 B 1/10

識別記号

⑬日本分類
104 A 7

庁内整理番号
7529—2H

⑭公開 昭和54年(1979)2月22日

発明の数 4
審査請求 有

(全 6 頁)

BEST AVAILABLE COPY

⑮プラスチック製光学部品及びその製造方法

⑯特 願 昭52—88725

⑰出 願 昭52(1977)7月23日

⑱発 明 者 古田昭一郎

愛知県額田郡幸田町横落郷東47番

同 牧野和雄

愛知県蒲郡市中央本町9番13号

⑲発 明 者 伊藤嘉明

安城市美園町2—21—12

同 井ノ口春二

愛知県蒲郡市清田町橋詰76番地

⑳出 願 人 伊藤光学工業株式会社

愛知県蒲郡市宮成町3番19号

㉑代 理 人 弁理士 飯田堅太郎

明 細 書

1. 発明の名称

プラスチック製光学部品及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) レンズにオルガノポリシロキサン系樹脂の加熱硬化膜を第1層として形成し、その上にSiO₂膜又はSiO膜を形成してなるプラスチック製光学部品。

(2) オルガノポリシロキサン系樹脂の加熱硬化膜の膜厚が0.5～5μm、SiO₂膜又はSiO膜の膜厚が1～5μmである特許請求の範囲第1項記載のプラスチック製光学部品。

(3) レンズにオルガノポリシロキサン系樹脂の加熱硬化膜を第1層とし、その上にSiO₂膜又はSiO膜を第2層として形成し、さらにその上にAl₂O₃、CeF₃、CeO₂、CaSiO₃のうち一種類の薄膜を第3層とし、最上表面にSiO₂又はSiOの薄膜を第4層として形成してなるプラスチック製光学部品。

(4) オルガノポリシロキサン系樹脂の加熱硬化膜の膜厚が0.5～5μm、SiO₂又はSiO膜の膜厚が

1～5μm、Al₂O₃、CeF₃、CeO₂、CaSiO₃のそれぞれの薄膜の膜厚が $\frac{1}{2}$ 、SiO₂又はSiOの薄膜の膜厚が $\frac{1}{4}$ である特許請求の範囲第3項記載のプラスチック製光学部品。

(5) レンズ上に第1層としてオルガノポリシロキサン系樹脂を浸透法によりコーティングして膜厚が0.5～5μmの加熱硬化膜とし、前記レンズを真空度10⁻⁴～10⁻⁶Torrの真空蒸着装置中で、加熱硬化膜表面に第2層としてSiO₂膜又はSiO膜を膜厚1～5μmに真空蒸着して表面処理することを特徴とするプラスチック製光学部品の製造方法。

(6) レンズ上に第1層としてオルガノポリシロキサン系樹脂を浸透法によりコーティングして膜厚が0.5～5μmの加熱硬化膜とし、前記レンズを真空度10⁻⁴～10⁻⁶Torrの真空蒸着装置中で、加熱硬化膜表面に第2層としてSiO₂膜又はSiO膜を膜厚1～5μmに真空蒸着し、その上に第3層としてAl₂O₃、CeF₃、CeO₂、CaSiO₃のうち一種類の薄膜を膜厚が $\frac{1}{2}$ に、さらにその上に第4層とし

て SiO_2 又は SiO の薄膜を膜厚が $\frac{\lambda}{4}$ になるように真空蒸着して表面処理することを特徴とするプラスチック製光学部品の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、表面処理により表面硬度、耐擦傷性及び透過性の向上を図ったプラスチック光学部品及びその製造方法に関する。

ここで、この発明の明細書に記載の λ は光学的膜厚を波長であらわしたもので、 $\lambda = 400 \sim 700 \text{ nm}$ である。

本来、プラスチック製レンズは、比重が小さく耐衝撃性に優れるとともに染色が自由にできるなどの利点があるが、反面表面硬度、耐擦傷性においてガラス製レンズに劣る点が問題であつた。

従来、上記の欠点を除去するため、レンズ表面に酸化物、弗化物等の無機質の被膜を真空蒸着法、スパッタリング法等の方法により施したものが提示されているが、これらは被膜の付着力、表面硬度、耐擦傷性において不十分なばかりでなく、その取扱いは注意が必要で、通常の使用には耐

え得ない欠点があつた。また、基板レンズと無機物質被膜の間にシランカップリング剤を用いたものも提示されているが、これは基板と被膜の間で接着剤的な役割しか果たさず、そのため若干の被膜の密着性が改善されるだけで、通常使用するには十分な表面硬度、耐擦傷性は得ることができなかった。

プラスチック材料の表面は、本来付着力に乏しく無機物質を被覆することは困難であり、一般には付着力を向上させるために火炎処理やコロナ放電処理、あるいは硫酸・クロム酸混液、有機溶剤等による処理等の表面処理を行つている場合が多い。しかも、これらの処理を行つても、例えば $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ Torr}$ の高真空中において排気する場合、プラスチック中から発生するガスが多く、そのため排気時間が長くなるとともに、被膜の密着性において十分なものが得られなかつた。

この発明は上記にかんがみ、プラスチック製光学部品の表面を真空蒸着又はスパッタリング等の方法で改質するにあたり、その密着性を著しく

向上し、しかも作業性を損うことなく完成品の表面硬度、耐擦傷性を向上したプラスチック製光学部品及びその製造方法を提供することを目的とする。

この発明の他の目的はプラスチック製光学部品の透過率を向上して反射防止を良好にしたプラスチック製光学部品及びその製造方法を提供することを目的とする。

すなわち、この発明はプラスチック製光学部品、例えばレンズの表面を完全に脱脂洗浄した後乾燥し、それにオルガノポリシロキサン系樹脂膜を浸漬法によりコーティングし、 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度で加熱硬化させることを特徴とするもので、このオルガノポリシロキサン系樹脂の加熱硬化膜の目的は、プラスチック製光学部品の表面硬度を鉛筆硬度 5 ～ 6 日に向上して傷付きにくいものにし、蒸着後の被膜の覆れた表面硬度（鉛筆硬度 7 日）に対して十分下地になるとともに、これに真空蒸着又はスパッタリング法等の方法により無機物質を被覆する場合、高真空中（ $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ Torr}$ ）に排気するときのプラスチック製光学部品より発生するガスを、上記コーティング膜によつておさえ、その排気時間が極端に短縮され、その作業性を向上させるとともに、この加熱硬化膜はシロキサン結合（ $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ ）を有するため、この後真空蒸着法、スパッタリング法等の方法で被膜される SiO_2 又は SiO 膜との密着性が向上し、一方、オルガノポリシロキサン系樹脂の有機成分は下地のプラスチック製光学部品との密着性を向上させるものである。

この発明で使用されるオルガノポリシロキサン系樹脂としては、今、R をアルキル基、フェニル基、ビニル基などの飽和、不飽和炭化水素基、X をハロゲン基、アルコキシ基等の加水分解可能な基を表わすものとすれば、単量体として 2 官能性（ R_2SiX_2 ）、3 官能性（ RSiX_3 ）及び 4 官能性（ SiX_4 ）のオルガノシラン単独又はこれらの混合物の部分的加水分解縮合物を立体とするものである。

この発明は、第 1 図に示すようにプラスチック

BEST AVAILABLE COPY

特開昭54- 23557(3)

製レンズAの上にオルガノポリシロキサン樹脂を浸漬法によりコーティングし、加熱硬化させて膜厚が0.5~5μmの第1層の加熱硬化膜1とし、これを真空度 10^{-4} ~ 10^{-6} Torrの真空蒸着装置内に挿入して表面を清浄、かつ、活性化したりえ、その表面にSiO₂膜2又はSiO膜の第2層を真空蒸着する。SiO₂膜2又はSiO膜の膜厚は1~5μmが必要で、好ましくは2~3μmの厚さが優れた表面硬度と耐擦傷性を得るに適している。この膜厚以下であると十分な表面硬度及び耐擦傷性が得られず、またこれ以上であると蒸着膜の内部応力のために被膜の剥離が起り易い。上述の真空度は 10^{-4} ~ 10^{-6} Torr、好ましくは 10^{-5} Torr程度がSiO₂膜2又はSiO膜の密着性と排気等の作業性から必要である。また、蒸着前にアルゴン等の不活性ガスを真空装置内に導入してイオンポンプを行くと、レンズ表面が清浄化、活性化されて膜の密着性はさらに向上する。

また、第2図に示すように上記のSiO₂膜2又はSiO膜の上に第3層としてAl₂O₃の $\frac{1}{2}$ (λは40

0~700 nm) 厚さの薄膜3を真空蒸着し、さらにその上に第4層としてSiO₂又はSiOの $\frac{1}{4}$ 厚さ薄膜4を同一の真空蒸着条件により順次被覆すると、レンズの可視光線透過率が高くなり反射防止効果を得られる。この場合、表面硬度、耐擦傷性等の特性は第3層、第4層被覆前と変りはない。ここで、Al₂O₃の代りにCeF₃、CeO₂、CaSiO₃のいずれを使用してもAl₂O₃の場合と同様の結果が得られる。

つぎにこの発明の実施例を示す。

実施例1 (第1図)

注型重合法により成形したアクリル樹脂製レンズAにオルガノポリシロキサン系樹脂を浸漬法により硬化後の膜厚が3μmとなるようにコーティングし、96℃の温度で6時間加熱硬化して加熱硬化膜1とし、この樹脂コーティングしたアクリル樹脂製レンズを真空蒸着装置内に挿入し、レンズ温度75℃、真空度が 2×10^{-5} Torrに達したのち、アルゴンガスを真空度 2×10^{-2} Torrにまで導入し、高圧電流によりイオンポンプで

を行つて、レンズの表面を清浄化するとともに活性化する。ついでアルゴンガスの導入を停止し、真空度が 2×10^{-5} Torrに復帰するのを待つて、真空蒸着法によつてSiO₂膜2を3μmの厚さに被覆して表面処理したプラスチック製レンズを得た。

このプラスチック製レンズについて特性試験を行い、その試験結果を第1表に示す。

第1表

| 試験項目 | | アクリル レンズ | CR-39の コーティング 処理レンズ | アクリルレンズ +コーティング +SiO ₂ コーチ ング |
|------|---------|------------------------------------|---------------------------|---|
| (1) | 可視光線透過率 | 92% | 96.5% | 93% |
| (2) | 密着性試験 | △ | ○ | ○ |
| (3) | 表面硬度 | 4H | 4H | 7H |
| (4) | 耐擦傷性試験 | × | △ | ○ |
| (5) | 落砂損傷試験 | △ | ○ | ○ |
| (4) | 耐薬品試験 | 10% H ₂ SO ₄ | ○ | ○ |
| | | 10% NaOH | ○ | ○ |
| | | アセトン | △ | ○ |
| | | メタノール | △ | ○ |

(CR-39はポリブチルジグリコールカーボネート樹脂)

第1表における試験項目及び方法

(1) 可視光線透過率

分光光度計により波長380~700 nmの透過率を測定した。

(2) 密着性試験

クロスハッチピールテストを行い、剥れの全くないものを○、一部剥れるものを△、全部剥れるものを×と表示した。

(3) 表面硬度

JIS-K-5400に従つて、鉛筆引線硬度試験機(荷重/㎏)により測定し、傷のつかない最高の鉛筆硬度を表示した。

(4) 耐擦傷性試験

#0000のステールワール(荷重/㎏)によりレンズ表面を摩擦し、傷がつかないものを○、僅かに傷がつくものを△、大きく傷がつくものを×と表示した。

(5) 落砂損傷試験

#180の砂1㎏を45°に傾斜させたレンズ表面に落下させて、損傷のつかないものを○、僅か

に損傷がつくものを△、大きく損傷がつくものを×と表示した。

(6) 耐薬品性試験

10% H_2SO_4 、10% $NaOH$ 、アセトン、メタノールにそれぞれ1時間浸漬し、表面の状態により変化のないものを○、多少浸されるものを△、著しく浸されるものを×と表示した。

第1表からこの発明の表面硬度及び耐擦傷性が特に優れていることがわかる。

実施例2(第2図)

実施例1で得られたレンズ上にさらに引続き実施例1と同一条件で第3層として Al_2O_3 の $\frac{3}{4}$ 厚きの薄膜3を真空蒸着し、さらにその上に第4層として SiO_2 の $\frac{3}{4}$ 厚きの薄膜4を順次真空蒸着して表面処理したプラスチック製レンズを得た。

このプラスチック製レンズについて、実施例1と同様の方法の特性試験を行い、その試験結果を第2表に示す。

第2表

| 試験項目 | | アクリル レンズ | CR-39の コーティング 処理レンズ | アクリルレンズ +コーティング + SiO_2 コーテ ィング |
|------|---------|---------------|---------------------------|--|
| (1) | 可視光線透過率 | 92% | 96.5% | 97% |
| (2) | 密着性試験 | △ | ○ | ○ |
| (3) | 表面硬度 | 4H | 4H | 7H |
| (4) | 耐擦傷性試験 | × | △ | ○ |
| (5) | 落砂損傷試験 | △ | ○ | ○ |
| (6) | 耐薬品試験 | 10% H_2SO_4 | ○ | ○ |
| | | 10% $NaOH$ | ○ | ○ |
| | | アセトン | △ | ○ |
| | | メタノール | △ | ○ |

(CR-39はポリアリルジグリコールカーボネート樹脂)

第2表からこの発明は表面硬度、耐擦傷性及び可視光線透過率において優れていることがわかる。なお、第3図はこの発明の反射率の状態を示したものである。

上記のようにこの発明はプラスチック製レンズの上に第1層のオルガノポリシロキサン系樹脂の

加熱硬化膜をコーティングし、その上に SiO_2 又は SiO 膜を第2層として真空蒸着して表面硬度と耐擦傷性を著しく向上し、さらに引続き第3層として Al_2O_3 、 CeF_3 、 CeO_2 、 $CaSiO_3$ のうちの一種類の $\frac{3}{4}$ 厚さの薄膜及び第4層の SiO_2 又は SiO の $\frac{3}{4}$ 厚さの薄膜を真空蒸着して光線透過率を高めて反射防止を良好にした優れた効果を奏するものである。

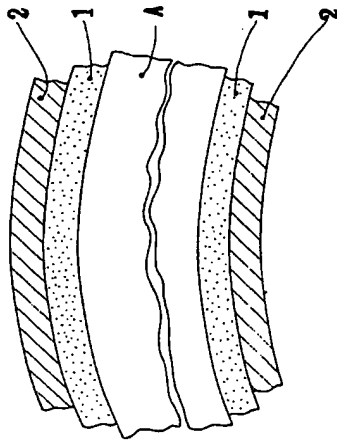
4 図面の簡単な説明

図はこの発明の実施例を示し、第1図はプラスチック製レンズの両面に2層状に表面処理した状態の断面説明図、第2図は第1図の第2層上にさらに3層、4層状に表面処理した状態の断面説明図、第3図は反射率と波長との関係線図である。

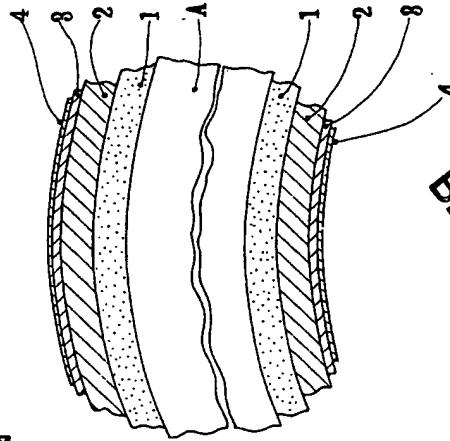
A…プラスチック製レンズ、1…オルガノポリシロキサン系樹脂の加熱硬化膜、2… SiO_2 膜、3… Al_2O_3 薄膜、4… SiO_2 薄膜。

特 許 出 願 人 伊藤光学工業株式会社

〒 4 4 1 東京都 品 川 区 西 品 川 1 丁目 1 番 1 号

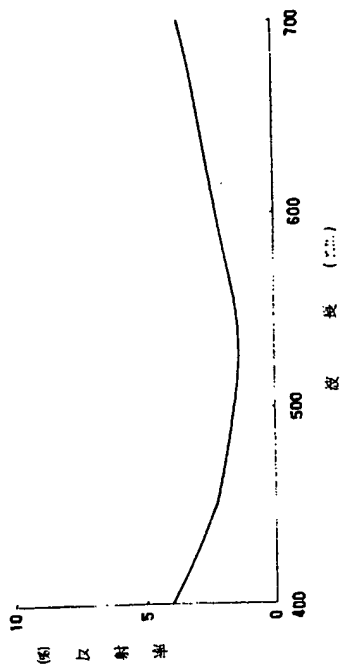


第 1 図



第 2 図

BEST AVAILABLE COPY



第 3 図

自 発 補 正

(印) 手 続 補 正 審 査 52.12.24
昭和 年 月 日

特 許 庁 長 官 殿
(特 許 庁 審 査 官 殿)

1. 事件の表示 昭和 52 年 特 許 願 第 88725 号
2. 発 明 の 名 称
プラスチック製光学部品及びその製造方法
3. 補正をする者
事件との関係 特 許 出 願 人
住 所 (居 所) 伊藤光学工業株式会社
氏 名 (名 称)
4. 代 理 人 千 48-8 460
愛知県名古屋市中区栄 2 丁目 11 番 18 号
(6552) 弁護士 飯 田 繁 太 郎
電 話 名古屋 (052) 221-7556 (代 表)
5. 補正命令の日付
昭和 年 月 日 (発送日 昭和 年 月 日)
6. 補正により増加する発明の数
7. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄及び発明の
詳細な説明の欄

8. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。
- (2) 明細書第3頁第1・4・5行の「レンズ」を「光学部品」と補正する。
- (3) 同第4頁第1行の「基板レンズ」を「基板の光学部品」と補正する。
- (4) 同第6頁第18行の「立体」を「主体」と補正する。
- (5) 同第9頁の第1表の試験項目の行を下記の通り補正をする。

| 試験項目 | アクリル レンズ | CR-39の コーティング 処理レンズ | アクリルレンズ +樹脂コーティング +SiO ₂ コーテ ィング |
|------|-------------|---------------------------|--|
|------|-------------|---------------------------|--|

- (6) 同第11頁第12行の「厚さ」を「厚さ」と補正する。
- (7) 同第12頁の第2表の試験項目の行を下記の通り補正をする。

| 試験項目 | アクリル レンズ | CR-39の コーティング 処理レンズ | アクリルレンズ+樹脂 コーティング+SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +SiO ₂ コーティング |
|------|-------------|---------------------------|--|
|------|-------------|---------------------------|--|

ック製光学部品。

- (5) 光学部品上に第1層としてオルガノポリシロキサン系樹脂をコーティングして膜厚が0.5～5μmの加熱硬化膜とし、前記光学部品を真空度 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torrの真空蒸着装置中で、加熱硬化膜表面に第2層としてSiO₂膜又はS10膜を膜厚1～5μmに真空蒸着して表面処理することを特徴とするプラスチック製光学部品の製造方法。
- (6) 光学部品上に第1層としてオルガノポリシロキサン系樹脂をコーティングして膜厚が0.5～5μmの加熱硬化膜とし、前記光学部品を真空度 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torrの真空蒸着装置中で、加熱硬化膜表面に第2層としてSiO₂膜又はS10膜を膜厚1～5μmに真空蒸着し、その上に第3層としてAl₂O₃、CeF₃、CeO₂、CaSiO₃のうち一種類の薄膜を膜厚が $\frac{\lambda}{4}$ に、さらにその上に第4層としてSiO₂又はS10の薄膜を膜厚が $\frac{\lambda}{4}$ になるように真空蒸着して表面処理することを特徴とするプラスチック製光学部品の製造方法。

2. 特許請求の範囲

- (1) 光学部品上にオルガノポリシロキサン系樹脂の加熱硬化膜を第1層として形成し、その上にSiO₂膜又はS10膜を形成してなるプラスチック製光学部品。
- (2) オルガノポリシロキサン系樹脂の加熱硬化膜の膜厚が0.5～5μm、SiO₂膜又はS10膜の膜厚が1～5μmである特許請求の範囲第1項記載のプラスチック製光学部品。
- (3) 光学部品上にオルガノポリシロキサン系樹脂の加熱硬化膜を第1層とし、その上にSiO₂膜又はS10膜を第2層として形成し、さらにその上にAl₂O₃、CeF₃、CeO₂、CaSiO₃のうち一種類の薄膜を第3層とし、最上表面にSiO₂又はS10の薄膜を第4層として形成してなるプラスチック製光学部品。
- (4) オルガノポリシロキサン系樹脂の加熱硬化膜の膜厚が0.5～5μm、SiO₂又はS10膜の膜厚が1～5μm、Al₂O₃、CeF₃、CeO₂、CaSiO₃のそれぞれの薄膜の膜厚が $\frac{\lambda}{4}$ 、SiO₂又はS10の薄膜の膜厚が $\frac{\lambda}{4}$ である特許請求の範囲第3項記載のプラステ